



⑯ European Patent Office
Office européen des brevets

⑯ Veröffentlichungsnummer:

0 122 223
A2

⑯

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑯ Anmeldenummer: 84810069.9

⑯ Int. Cl.³: C 07 F 17/00, G 03 C 1/68,
C 08 F 2/50

⑯ Anmeldetag: 06.02.84

⑯ Priorität: 11.02.83 CH 784/83

⑯ Anmelder: CIBA-GEIGY AG, Postfach, CH-4002 Basel
(CH)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 17.10.84
Patentblatt 84/42

⑯ Erfinder: Riediker, Martin, Dr., Gataltenrainweg 75,
CH-4128 Riehen (CH)
Erfinder: Roth, Martin, Dr., Oberdorf, CH-1711 Giffers
(CH)
Erfinder: Bühler, Niklaus, Dr., Route du Pâquier 8,
CH-1723 Marly (CH)
Erfinder: Berger, Joseph, Dr., Sperrstrasse 40/18,
CH-4057 Basel (CH)

⑯ Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL
SE

⑯ Metallocene und photopolymerisierbare Zusammensetzung, enthaltend diese Metallocene.

⑯ Titanocene mit π -Cyclopentadienyliganden, in denen ein oder zwei carbo- oder heterocyclische aromatische Ringe an das Metall gebunden sind, wobei die aromatischen Ringe in mindestens einer der beiden Orthostellungen zur Metall-Kohlenstoffbindungen mit Fluor substituiert sind, eignen sich als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von α -äthylenisch ungesättigten Substraten. Sie zeichnen sich durch eine hohe Empfindlichkeit, Stabilität gegen Luft und thermische Einwirkung, und hohe Wirksamkeit im Bereich von UV-Licht bis sichtbarem Licht aus.

2
A
222223
0122223
EP

CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

6-14325/+

Metallocene und photopolymerisierbare Zusammensetzung, enthaltend diese Metallocene

Die vorliegende Erfindung betrifft Metallocene mit zumindest teilweise fluorierten aromatischen Resten, eine photopolymerisierbare Zusammensetzung aus äthylenisch ungesättigten Verbindungen, die diese Metallocene als Photoinitiatoren enthalten, ein mit dieser Zusammensetzung beschichtetes Substrat und ein Verfahren zur Herstellung photographischer Reliefabbildungen unter Verwendung dieses beschichteten Substrates.

Die Photolithographie hat wesentlich zur Entwicklung der Elektronik beigetragen. Zur Uebertragung von Abbildungen werden hierbei strahlungsempfindliche Stoffe, die auf ein Substrat aufgebracht sind, bildmässig belichtet, wodurch sich die Löslichkeit der belichteten Anteile so verändert, dass entweder die belichteten Anteile (Positivverfahren) oder unbelichteten Anteile (Negativverfahren) mit einem geeigneten Lösungsmittel entfernt werden können. Die Substrate können danach zur Herstellung von z.B. gedruckten oder integrierten Schaltungen in bekannter Weise modifiziert werden.

Es gibt verschiedenartige lichtempfindliche Stoffe, die in dieser Resisttechnik Verwendung finden und oft auf ganz bestimmte Techniken abgestimmt sind. Eine Gruppe geeigneter Photoresists sind Verbindungen mit äthylenisch ungesättigten Doppelbindungen, die mittels geeigneter Photoinitiatoren unter Einwirkung von Strahlung photopolymerisieren.

Ein Grossteil der bekannten Initiatoren ist im Wellenlängenbereich des UV-Lichtes bis etwa 420 nm wirksam. Mittels spektraler Sensibili-

sierung ist es möglich, den Empfindlichkeitsbereich in den sichtbaren Bereich des Lichtes bis etwa 600 nm auszudehnen. Hierdurch wird der Einsatz von z.B. Argon- oder Kryptonlasern für die zeilenweise Bildaufzeichnung möglich.

Die bis jetzt in der Praxis verwendeten Initiatorsysteme haben den Nachteil einer ungenügenden Empfindlichkeit und/oder Lagerstabilität, wodurch man bei Verwendung von Lasern solche mit hoher Leistung verwenden muss, die teuer sind und nur eine kurze Lebensdauer haben.

In der DE-OS 27 53 889 sind z.B. Kombinationen von organischen Farbstoffen und Aminen als Photoinitiatoren für (Meth)Acrylate vorgeschlagen. Ihre Empfindlichkeit ist für eine wirtschaftliche Anwendung jedoch zu gering.

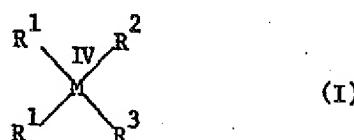
Es ist auch schon seit längerem bekannt, Dicyclopentadienyltitanocene als Photoinitiatoren für Äthylenisch ungesättigte Verbindungen bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht einzusetzen, vgl. z.B. J. of Polymer Science 10(1972), S. 2833 bis 2840 und Inorganica Chimica Acta 52 (1981), S. 197-204. Bei den verwendeten Initiatoren, Dicyclopentadienyldichlortitanocen und Dicyclopentadienyldiphenyltitanocen handelt es sich um thermisch instabile Verbindungen. Dicyclopentadienyldichlortitanocen ist zwar luftstabil, aber ungenügend lichtempfindlich. Dicyclopentadienyldiphenyltitanocen ist sehr instabil an Luft, aber ausreichend lichtempfindlich. Diese Verbindungen sind für eine praktische Anwendung nicht geeignet.

Photoinitiatoren für die Photopolymerisation, die gegenüber Licht-, Luft- und Wärmeeinwirkung ausreichend stabil und damit auch lagerstabil sind, die vom UV-Licht bis zum sichtbaren Licht, besonders um 500 nm, sogar in dicken Schichten wirksam sind und eine hohe Empfindlichkeit besitzen, stehen der Technik noch nicht zur Verfügung. Dies wäre aber äußerst wünschenswert, um neben den üblichen Abbildungsverfahren auch Laser mit geringerer Leistung für die

Bildaufzeichnung durch Photopolymerisation einzusetzen.

Aufgabe vorliegender Erfindung ist es, solche Photoinitiatoren und photopolymerisierbare Zusammensetzungen, die solche Photoinitiatoren enthalten, bereitzustellen.

Ein Gegenstand vorliegender Erfindung sind Titanocene der Formel I,



worin

M für das vierwertige Titanatom steht,
 beide R¹ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes
 Cyclopentadienyl[⊖], Indenyl[⊖] oder beide R¹ zusammen einen unsub-
 stituierten oder substituierten Rest der Formel II



bedeutet, worin X (CH₂)_n mit n = 1, 2 oder 3, Alkyliden mit 2 bis 12 C-Atomen, Cycloalkyliden mit 5 bis 7 Ringkohlenstoffatomen, SiR₂⁴ oder SnR₂⁴ ist, worin R⁴ C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₆-C₁₆-Aryl oder C₇-C₁₆-Aralkyl bedeutet,
 R² einen 6-gliedrigen carbocyclischen oder 5- oder 6-gliedrigen hetero-
 cyclischen aromatischen Ring bedeutet, der in mindestens einer der
 beiden ortho-Stellungen zur Metallkohlenstoffbindung durch Fluor-
 atome substituiert ist und weitere Substituenten enthalten kann,
 oder R² und R³ zusammen einen Rest der Formel III bedeuten,



in dem Q für einen carbocyclischen oder heterocyclischen, 5- oder 6-gliedrigen aromatischen Ring steht, wobei die beiden Bindungen jeweils in Orthostellung zur Y-Gruppe stehen und die Metastellung

zur Y-Gruppe jeweils durch ein Fluoratom substituiert ist und wobei Q weitere Substituenten enthalten kann, und Y CH_2 , Alkylen mit 2 bis 12 C-Atomen, Cycloalkylen mit 5 bis 7 Ringkohlenstoffatomen, eine direkte Bindung, NR^4 , O, S, SO_2 , CO, SiR_2^4 oder SnR_2^4 bedeutet,

R^3 Alkinyl, substituiertes oder unsubstituiertes Phenylalkinyl, N_3 , CN , SiR_3^4 oder SnR_3^4 ist oder die Bedeutung von R^2 hat, wobei für beide R^1 gleich unsubstituiertes Cyclopentadienyl nur einer der Reste R^2 und R^3 Pentafluorphenyl ist.

Bei den Gruppen R^1 handelt es sich bevorzugt um gleiche Reste. Als Substituenten kommen für R^1 in Frage:

lineares oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy und Alkenyl mit bevorzugt 1 bis 18, besonders 1 bis 12 und insbesondere 1 bis 6 C-Atomen, wie Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl und entsprechende Alkenyl- und Alkoxygruppen;

Cycloalkyl und Cycloalkenyl mit bevorzugt 5 bis 8 Ringkohlenstoffatomen wie z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Methylpentyl und Methylcyclohexyl;

Aryl mit bevorzugt 6 bis 16 C-Atomen und Aralkyl mit bevorzugt 7 bis 16 C-Atomen wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Pyridinyl, Benzyl und Phenyläthyl;

Nitril, Halogen, besonders F, Cl und Br sowie Amino, besonders tertäres Amino, das lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 12, besonders 1 bis 6 und insbesondere Methyl und Aethyl, Phenyl und Benzyl enthalten kann. Die Aminogruppen können auch quaternisiert sein, besonders mit linearen oder verzweigten Alkylhalogeniden mit vorzugsweise 1 bis 12 C-Atomen, besonders Methyl- oder Aethylhalogeniden;

lineares oder verzweigtes Aminoalkyl, besonders tertiäres Aminoalkyl, das auch quaternisiert sein kann, besonders mit Alkylhalogeniden. Die Alkylengruppe im Aminoalkyl kann linear oder verzweigt sein und enthält bevorzugt 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6, C-Atome und ist ganz besonders Methylen, das mit C_1-C_{12} -Alkyl substituiert sein kann.

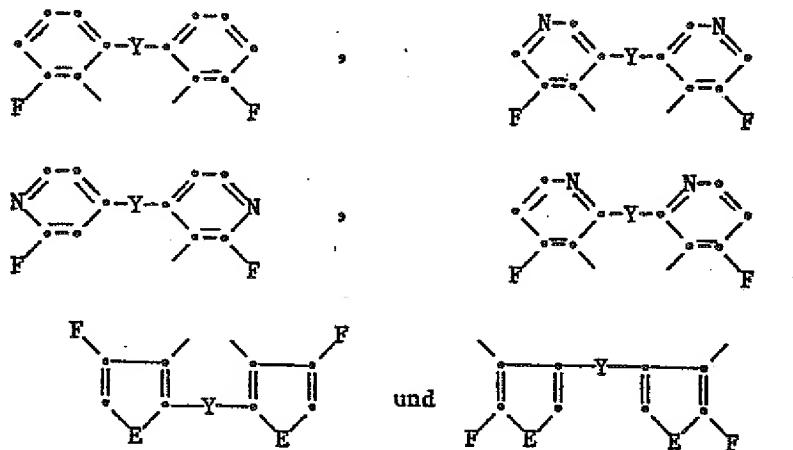
Die Reste R^1 können bis zu 3, besonders aber 1, Substituenten enthalten. Insbesondere sind beide R^1 Cyclopentadieny \ominus oder Methylcyclopentadieny \ominus .

X in Formel II enthält in seiner Bedeutung als Alkylden bevorzugt 2 bis 6 C-Atome. Beispiele für Alkylden und Cycloalkylden sind Aethyliden, Propyliden, Butyliden, Hexyliden, Phenylmethylen, Diphenylmethylen, Cyclopentyliden und Cyclohexyliden. R^4 in der Gruppe X in seiner Bedeutung als Alkyl enthält bevorzugt 1 bis 6 C-Atome, z.B. Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl oder Hexyl, und ist in seiner Bedeutung als Cycloalkyl bevorzugt Cyclopentyl oder Cyclohexyl, in seiner Bedeutung als Aryl bevorzugt Phenyl und in seiner Bedeutung als Aralkyl bevorzugt Benzyl. Besonders bevorzugt ist X Methylen.

Bei R^2 in seiner Bedeutung als 6-gliedriger carbocyclischer aromatischer und Fluor-substituierter Ring kann es sich um Inden, Indan, Fluoren, Naphthalin und besonders Phenyl handeln. Bevorzugt sind beide Orthostellungen mit Fluor substituiert. Beispiele sind: 4,6-Difluorinden-5-yl, 5,7-Difluorind-6-yl, 2,4-Difluorfluoren-3-yl, 1,3-Difluornaphth-2-yl und besonders 2,6-Difluorphen-1-yl.

R^2 als heterocyclischer aromatischer und 5-gliedriger Ring enthält bevorzugt ein Heteroatom und als 6-gliedriger Ring bevorzugt 1 oder 2 Heteroatome. Beispiele für solche mit 2 Fluoratomen substituierte Ringe sind: 2,4-Difluorpyrr-3-yl, 2,4-Difluorfur-3-yl, 2,4-Difluor-thiophen-3-yl, 2,4-Difluorpyrid-3-yl, 3,5-Difluorpyrid-4-yl, 4,6-Difluorpyrimid-5-yl.

R^2 und R^3 zusammen als Rest der Formel III können z.B. sein:



E bedeutet in den Formeln O, S oder NH. Y in Formel III und obigen Formeln ist bevorzugt Methylen, Aethyliden, Propyliden, eine direkte Bindung, S oder O.

Die Reste R^2 können teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen substituiert sein. Geeignete Gruppen sind:

Lineares oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit bevorzugt 1 bis 18, insbesondere 1 bis 6 C-Atomen, z.B. Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl und die entsprechenden Alkoxygruppen, besonders Methyl und Methoxy;

Cycloalkyl mit bevorzugt 5 oder 6 Ringkohlenstoffatomen, Aryl mit bevorzugt 6 bis 16 C-Atomen und Aralkyl mit bevorzugt 7 bis 16 C-Atomen wie z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl:

Hydroxyl, Carboxyl, CN, Halogen wie F, Cl oder Br und Amino, besonders tertiäres Amino, das mit Alkylhalogeniden wie Methylchlorid, -bromid oder -jodid quaternisiert sein kann. Beispiele für Amino sind Methylamino, Aethylamino, Dimethylamino, Diäthylamino, Pyrrolidyl, Piperidyl, Piperazyl, Morpholyl, N-Methylpiperazyl;

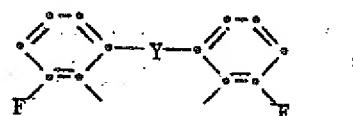
Alkoxy carbonyl mit bevorzugt 1 bis 18, besonders 1 bis 6 C-Atomen in der Alkoxygruppe. Aminocarbonyl mit ein oder zwei Alkylgruppen mit 1

bis 12 C-Atomen in der Aminogruppe oder Aminocarbonyl mit heterocyclischen Aminen wie Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin, N-Methylpiperazin und Morpholin;

Aminoalkyl, besonders tertiäres Aminoalkyl mit bevorzugt C_1-C_6 -Alkylgruppen, das mit Alkylhalogeniden quaternisiert sein kann. Bevorzugt ist Tertiäraminomethyl, das durch Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen substituierbar sein kann. Beispiele sind Dimethylaminomethyl und Trimethylammonium-methyljodid.

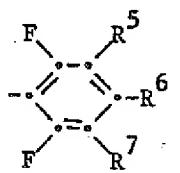
Substituenten für R^3 als Phenylalkinyl sind z.B. Halogen wie F, Cl, Br, tertiär-Amino, Alkyl und Alkoxy mit 1 bis 6 C-Atomen, Carboxyl, OH und CN. R^3 hat bevorzugt die Bedeutung von R^2 .

In einer bevorzugten Ausführungsform ist in Formel I R^2 unsubstituiertes oder substituiertes 2,6-Difluorphen-1-yl oder R^2 und R^3 zusammen ein unsubstituierter oder substituierter Rest der Formel



worin Y die zuvor angegebene Bedeutung hat. Insbesondere sind R^2 und R^3 2,6-Difluorphen-1-yl, das 1 bis 3 weitere Substituenten enthält.

Eine bevorzugte Gruppe von Metallocenen der Formel I sind solche, worin beide R^1 Cyclopentadienyl oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl und R^2 und R^3 ein Rest der Formel



sind, worin R^5 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, F, Cl, Br, eine tertiäre Aminogruppe, eine quaternäre Ammoniumgruppe, eine tertiäre Aminoalkylgruppe oder eine quaternäre Ammoniumalkylgruppe

stehen, wobei nur zwei der Reste R^5 , R^6 und R^7 für Fluor stehen. Die Aminoalkyl- und Ammoniumalkylgruppen sind bevorzugt in Parastellung zur freien Bindung gebunden. Eine bevorzugte Untergruppe sind solche, in denen R^6 für Fluor, R^5 für H, F, Cl oder Br und R^7 für H, Cl oder Br stehen, oder in denen R^5 und R^7 für H, Fluor, Chlor oder Brom und R^6 für H, Cl, Br, eine tertiäre Amino- oder Aminomethylgruppe oder eine quaternäre Ammonium- oder Ammoniummethylgruppe stehen.

Die Herstellung der Metallocene der Formel I erfolgt nach bekannten oder analogen Verfahren, indem man 1 Mol einer Verbindung der Formel IV,



worin R^1 und M^{IV} die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und Z für Halogen, besonders Chlor, steht, entweder mit einem Mol LiR^2 oder LiR^3 und danach mit einem Mol LiR^3 bzw. LiR^2 umgesetzt, oder mit 2 Mol LiR^2 umgesetzt, wobei R^2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und R^3 Alkinyl, unsubstituiertes oder substituiertes Phenylalkinyl, N_3 , CN, SiR_3^4 oder SnR_3^4 bedeutet, und danach die Verbindungen der Formel I in an sich bekannter Weise isoliert.

Die bekannten Verfahren sind z.B. in J. Organometal. Chem., 2 (1964) 206-212 und J. Organometal. Chem., 4 (1965) 446-445 beschrieben.

Die Ausgangsverbindungen der Formel IV, in denen Z besonders für Chlor steht, sind bekannt. Die Lithiumverbindungen LiR^2 und LiR^3 sind ebenfalls bekannt oder können nach analogen Verfahren durch die Umsetzung von R^2 - bzw. R^3 -Halogeniden, besonders den Bromiden, mit Butyllithium hergestellt werden. Mit Tertiäraminomethylgruppen substituierte Derivate erhält man z.B. durch die Umsetzung von entsprechenden Difluordibromphenylverbindungen, die zunächst in Lithiumdifluorbromphenylverbindungen überführt, danach mit N,N -Dialkylmethylenammoniumchlorid umgesetzt, worauf das entstandene Dialkylaminomethyl-difluorbromphenyl

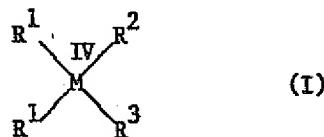
mit Butyllithium zur entsprechenden Lithiumverbindung umgesetzt wird.

Die Herstellung der Metallocene der Formel I erfolgt im allgemeinen in Gegenwart inerter Lösungsmittel wie z.B. Kohlenwasserstoffen oder Aethern bei Temperaturen unter -30°C , z.B. -30 bis -100°C , vorzugsweise -60 bis -90°C und unter Schutzgasatmosphäre. In einer Ausführungsform des Verfahrens wird zunächst LiR^2 bzw. LiR^3 durch Umsetzung der entsprechenden Halogenide in Aether als Lösungsmittel mit Lithiumbutyl bei Temperaturen um -78°C hergestellt. Zu der gekühlten Reaktionsmischung gibt man dann das entsprechende Metallocendihalogenid, entfernt die Kühlung und lässt auf Raumtemperatur erwärmen. Die Reaktionsmischung wird dann, gegebenenfalls nach Zugabe von Lösungsmitteln, filtriert und aus der Lösung durch Ausfällen oder Verdampfen des Lösungsmittels das erfindungsgemäße Metallocen isoliert.

Es handelt sich im allgemeinen um feste, kristalline meist orange gefärbte Verbindungen, die sich durch eine hohe thermische Stabilität auszeichnen und sich erst um ihren Schmelzbereich zersetzen. Auch unter Lufteinwirkung sowie unter Einwirkung von Wasser wird keine Zersetzung beobachtet.

Die Verbindungen sind lagerstabil und können ohne Schutzgas gehandhabt werden. Sie eignen sich alleine hervorragend als sehr wirksame Photoinitiatoren für die lichtinduzierte Polymerisation äthylenisch ungesättigter Verbindungen. Sie zeichnen sich hierbei durch eine sehr hohe Lichtempfindlichkeit und Wirksamkeit über einen grossen Wellenlängenbereich von c. 200 nm (UV-Licht) bis etwa 600 nm aus. Ferner vermögen die Titanocene auch wirksam die Polymerisation unter dem Einfluss von Wärme zu initiieren, wobei ein Erwärmen auf 170°C bis 240°C zweckmäßig ist. Selbstverständlich kann auch Lichteinwirkung und Erwärmung zur Polymerisation benutzt werden, wobei eine Erwärmung nach der Belichtung tiefere Temperaturen, z.B. 80 - 150°C , zur Polymerisation erlaubt.

Ein weiterer Gegenstand vorliegender Erfindung ist eine durch Strahlung polymerisierbare Zusammensetzung, enthaltend neben üblichen Zusätzen (a) mindestens eine nichtflüchtige monomere, oligomere oder polymere Verbindung mit mindestens einer polymerisierbaren äthylenisch ungesättigten Doppelbindung und (b) mindestens ein Titanocen der Formel I



worin

M für ein vierwertiges Titanatom steht,
beide R¹ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl[⊖], Indenyl[⊖] oder beide R¹ zusammen für einen unsubstituierten oder substituierten Rest der Formel II



stehen, worin X (CH₂)_n mit n = 1, 2 oder 3, Alkyliden mit 2 bis 12 C-Atomen, Cycloalkyliden mit 5 bis 7 Ringkohlenstoffatomen, SiR₂⁴ oder SnR₂⁴ ist, worin R⁴ C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₆-C₁₆-Aryl oder C₇-C₁₆-Aralkyl bedeutet,
R² einen 6-gliedrigen carbocyclischen oder 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen aromatischen Ring bedeutet, der zumindest in einer der in beiden ortho-Stellungen zur Metalkohlenstoffbindung durch Fluoratome substituiert ist und weitere Substituenten enthalten kann, oder R² und R³ zusammen einen Rest der Formel III bedeuten,

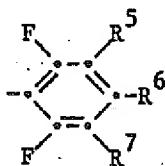


in dem Q für einen carbocyclischen oder heterocyclischen, 5- oder 6-gliedrigen aromatischen Ring steht, wobei die beiden Bindungen jeweils in Orthostellung zur Y-Gruppe stehen und die Metastellung zur Y-Gruppe jeweils durch ein Fluoratom substituiert ist und weitere Substituenten enthalten kann, und Y CH₂, Alkyliden mit 2 bis 12 C-Atomen, Cycloalkyliden mit 5 bis 7 Ringkohlenstoffatomen,

eine direkte Bindung, NR^4 , O, S, SO , SO_2 , CO, SiR_2^4 oder SnR_2^4 bedeutet,

R^3 Alkinyl, substituiertes oder unsubstituiertes Phenylalkinyl, N_3 , CN , SiR_3^4 oder SnR_3^4 ist oder die Bedeutung von R^2 hat.

In der Zusammensetzung können die Metallocene die zuvor erwähnten Bevorzugungen haben, wobei jedoch für beide R^1 als unsubstituiertes π -Cyclopentadienyl R^2 und R^3 auch Pentafluorphenyl bedeuten können. Eine bevorzugte Zusammensetzung ist jene, in der in Formel I R^1 unsubstituiertes oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl $^\ominus$ und R^2 und R^3 ein Rest der Formel sind



worin R^5 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, F, Cl, Br, eine tertiäre Aminogruppe, eine quaternäre Ammoniumgruppe, eine tertiäre Aminoalkylgruppe oder eine quaternäre Ammoniumalkylgruppe bedeuten. Die Aminoalkyl- bzw. Ammonium(alkyl)-gruppen sind vorzugsweise nur einmal vorhanden, und zwar in p-Stellung als R^6 . Als besonders geeignet haben sich schon wegen der leichten Zugänglichkeit jene Metallocene erwiesen, in denen R^5 , R^6 und R^7 Fluor bedeuten.

Die Zusatzmenge der erfindungsgemässen Metallocene richtet sich im wesentlich nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten, deren Löslichkeit und nach der gewünschten Empfindlichkeit. Im allgemeinen werden 0,01 bis 25, vorzugsweise 0,1-20 und besonders 1 bis 10 Gew.% verwendet, bezogen auf die Komponente (a) und einen gegebenenfalls vorhandenen Binder (c).

Als Komponente (a) kommen solche äthylenisch ungesättigten monomeren, oligomeren und polymeren Verbindungen in Frage, die durch Photopolymerisation zu höhermolekularen Produkten reagieren und hierbei ihre Löslichkeit verändern.

Besonders geeignet sind z.B. Ester und Amide äthylenisch ungesättigter Carbonsäuren und Polyolen oder Polyepoxiden, und Polymere mit äthylenisch ungesättigten Gruppen in der Kette oder in Seitengruppen wie z.B. ungesättigter Polyester, Polyamide und Polyurethane und Copolymere hiervon, Polybutadien und Polybutadien-Copolymere, Polyisopren und Polyisopren-Copolymere, Polymere und Copolymere mit (Meth)Acrylgruppen in Seitenketten, sowie Mischungen von ein oder mehr solcher Polymeren.

Beispiele für ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Zimtsäure, ungesättigte Fettsäuren wie Linolensäure oder Oelsäure. Bevorzugt sind Acryl- und Methacrylsäure.

Als Polyole sind aromatische und besonders aliphatische und cycloaliphatische Polyole geeignet. Beispiele für aromatische Polyole sind Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenylen, Bisphenole wie Bisphenol-A, sowie Novolake und Resole. Beispiele für Polyepoxide sind solche auf der Basis der genannten Polyole, besonders der aromatischen Polyole und Epichlorhydrin. Ferner sind auch Polymere oder Copolymere mit Hydroxylgruppen in der Polymerkette oder in Seitengruppen enthalten, wie z.B. Polyvinylalkohol und Copolymere oder Polymethacrylsäurehydroxyalkylester oder Copolymere, als Alkoholate geeignet. Weitere geeignete Diole sind Oligoester mit Hydroxylendgruppen.

Eine bevorzugte Gruppe von Polyolen sind solche der Formel $R_n^8(OH)_n$, worin R^8 ein n-wertiger, vorzugsweise 2- bis 8-, besonders 2- bis 6-wertiger aliphatischer Rest mit 2 bis 30 C-Atomen, der durch Stickstoff-, Schwefel- und besonders Sauerstoffatome sowie Cycloalkylen unterbrochen sein kann, oder Cycloalkylen mit 5 oder 6 Ringkohlenstoffatomen ist.

Beispiele für Polyole sind Alkyldiole mit bevorzugt 2 bis 12 C-Atomen, wie Aethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, Dodecandiol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Polyäthylenglykole mit Molekulargewichten von bevorzugt 100 bis 1500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-

Cyclohexandiöl, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerin, Tris-(β -hydroxyäthyl)amin, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.

Die Polyole können teilweise oder vollständig mit einer oder verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren verestert sein, wobei in Teilestern die freien Hydroxylgruppen modifiziert, z.B. veräthert oder mit anderen Carbonsäuren verestert sein können.

Beispiele für Ester sind:

Trimethylolpropantriacrylat, Trimethyloläthantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethyloläthantrimethacrylat. Tetramethylen-glykoldimethacrylat, Triäthylenglykoldimethacrylat, Tetraäthylen-glykoldiacrylat, Pentaerythritdiacrylat, Pentaerythrittriacrylat, Pentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythritdiacrylat, Dipentaerythrit-triacrylat, Dipentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythritpentaacrylat, Dipentaerythrithexaacrylat, Tripentaerythritoctaacrylat, Pentaery-thritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Dipentaerythritdimeth-acrylat, Dipentaerythrittetramethacrylat, Tripentaerythritoctameth-acrylat, Pentaerythritdiitaconat, Dipentaerythritrisitaconat, Dipenta-erythritpentaitaconat, Dipentaerythrithexaitaconat, Aethylenglykoldi-methacrylat, 1,3-Butandioldiacrylat, 1,3- Butandioldimethacrylat, 1,4-Butandioldiitaconat, Sorbitriacrylat, Sorbittetraacrylat, Sorbit-tetramethacrylat, Sorbitpentaacrylat, Sorbithexaacrylat, Pentaerythrit-modifiziert-triacrylat, einem Oligoesteracrylat, einem Oligoestermeth-acrylat, Glyzerindi- und -triacrylat, 1,4-Cyclohexandiacylat, Bis-acrylate und Bismethacrylate von Polyäthylenglykol mit Molekulargewicht von 100-1500, oder Gemischen davon.

Als Komponente (a) sind auch die Amide gleicher oder verschiedener ungesättigter Carbonsäuren von aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyaminen mit bevorzugt 2 bis 6, besonders 2 bis 4 Amingruppen, und 2 bis 30, besonders 2 bis 18 C-Atomen, geeignet. Beispiele für Amine sind Alkylendiamine mit bevorzugt 2 bis 22 C-Atomen wie Aethylendiamin, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin, 1,2-, 1,3- oder

1,4-Butylendiamin, 1,5-Pentylendiamin, 1,6-Hexylendiamin, Octylendiamin, Dodecylendiamin, 1,4-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin, Phenylendiamin, Bisphenylendiamin, Di- β -aminoäthyläther, Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Di-(β -aminoäthoxy)- oder Di(β -aminopropoxy)äthan. Weitere geeignete Polyamine sind Polymere und Copolymere mit Aminogruppen in der Seitenkette und Oligoamide mit Aminoendgruppen. Beispiele sind: Methylene-bis-acrylamid, 1,6-Hexamethylen-bis-acrylamid, Diäthylentriamin-tris-methacrylamid, Bis(methacrylamidopropoxy)äthan, β -Methacryl-amidoäthylmethacrylat, N[(β -hydroxyäthoxy)äthyl]-acrylamid.

Geeignete ungesättigte Polyester und Polyamide leiten sich z.B. von Maleinsäure und Diolen oder Diaminen ab. Die Maleinsäure kann teilweise durch andere Dicarbonsäuren ersetzt sein. Sie können zusammen mit äthylenisch ungesättigten Comonomeren, z.B. Styrol, eingesetzt werden. Die Polyester und Polyamide können sich auch von Dicarbonsäuren und äthylenisch ungesättigten Diolen oder Diaminen ableiten, besonders längerkettigen mit z.B. 6 bis 20 C-Atomen. Beispiele für Polyurethane sind solche, die aus gesättigten oder ungesättigten Diisocyanaten und ungesättigten bzw. gesättigten Diolen aufgebaut sind.

Polybutadien und Polyisopren und Copolymere davon sind bekannt. Geeignete Comonomere sind z.B. Polyolefine wie Aethylen, Propin, Butin, Hexen, (Meth)Acrylate, Acrylnitril, Styrol oder Vinylchlorid. Polymere mit (Meth)Acrylatgruppen in der Seitenkette sind ebenfalls bekannt. Es kann sich z.B. um Umsetzungsprodukte von Epoxidharzen auf Novolakbasis mit (Meth)Acrylsäure handeln, um Homo- oder Copolymere des Polyvinylalkohols oder deren Hydroxyalkylderivaten, die mit (Meth)Acrylsäure verestert sind, oder um Homo- und Copolymere von (Meth)Acrylaten, die mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten verestert sind.

Die photopolymerisierbaren Verbindungen können alleine oder in beliebigen Mischungen eingesetzt werden. Vorteilhaft ist das Zumischen von Estern ungesättigter Carbonsäuren, besonders der (Meth)Acrylate von Polyolen. In einer anderen Ausführungsform werden (Meth)Acrylate von Polyolen alleine oder in Gemischen verwendet.

Den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch Binder (c) zugesetzt werden, was besonders zweckmäßig ist, wenn es sich bei den photopolymerisierbaren Verbindungen um flüssige oder viskose Substanzen handelt. Die Menge des Binders (c) kann z.B. 5-95, vorzugsweise 10-90 und besonders 50-90 Gew.% betragen, bezogen auf die vorhandene Menge an Komponente (b) und Binder (c).

Die Wahl des Bindemittels erfolgt je nach dem Anwendungsgebiet und hierfür geforderter Eigenschaften wie Entwickelbarkeit in wässrigen und organischen Lösungsmittelsystemen, Adhäsion auf Substraten und Sauerstoffempfindlichkeit.

Geeignete Bindemittel sind z.B. Polymere mit einem Molekulargewicht von etwa 5000-2 000 000, bevorzugt 10 000 bis 1 000 000. Beispiele sind: Homo- und copolymeres Acrylate und Methacrylate, z.B. Copolymere aus Methylmethacrylat/Aethylacrylat/Methacrylsäure, Poly(methacrylsäurealkylester), Poly(acrylsäurealkylester), wobei Alkyl = C_1-C_{20} ist, Celluloseester und -äther wie Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Methylcellulose, Aethylcellulose, Polyvinylbutyral, Polyvinylformal, cyclisierter Kautschuk, Polyäther wie Polyäthylenoxid, Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran; Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethan, chlorierte Polyolefine, Polyvinylchlorid, Copolymere aus Vinylchlorid/Vinylidenchlorid, Copolymere von Vinylidenchlorid mit Acrylonitril, Methylmethacrylat und Vinylacetat, Polyvinylacetat, Copoly(äthylen/vinylacetat), Polyamide und Polycaprolactame wie Polycaprolactam und Poly(hexamethylenadipamid), Polyester wie Poly(äthyleneglykolterephthalat) und Poly(hexamethylenglykolsuccinat).

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann weitere übliche Zusatzstoffe enthalten, wie z.B. Inhibitoren der thermischen Polymerisation, Pigmente, Farbstoffe, Füllstoffe, Haftvermittler, Netzmittel und Weichmacher. Ferner können die Zusammensetzungen zur Applikation in geeigneten Lösungsmitteln gelöst werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich hervorragend als Beschichtungsmittel für Substrate aller Art, z.B. Holz, Papier, Keramik, Kunststoffen wie Polyester und Celluloseacetatfilmen und Metallen wie Kupfer und Aluminium, bei denen durch Photopolymerisation eine Schutzschicht oder eine photographische Abbildung aufgebracht werden soll. Ein weiterer Gegenstand vorliegender Erfindung sind die beschichteten Substrate und ein Verfahren zum Aufbringen photographischer Abbildungen auf den Substraten.

Die Herstellung der beschichteten Substrate kann z.B. erfolgen, indem man eine Lösung oder Suspension der Zusammensetzung herstellt.

Die Wahl des Lösungsmittels und die Konzentration richtet sich hauptsächlich nach der Art der Zusammensetzung und nach dem Beschichtungsverfahren. Die Lösung wird mittels bekannten Beschichtungsverfahren auf ein Substrat gleichförmig aufgebracht, z.B. durch Tauchen, Rakelbeschichtung, Vorhanggiessverfahren, Aufpinseln, Sprayen und Reverse roll Beschichtung. Die Auftragsmenge (Schichtdicke) und Art des Substrates (Schichtträger) sind abhängig vom gewünschten Applikationsgebiet. Für photographische Informationsaufzeichnung dienen z.B. Folien aus Polyester, Celluloseacetat oder mit Kunststoff beschichtete Papiere; für Offsetdruckformen speziell behandeltes Aluminium und für die Herstellung gedruckter Schaltungen kupferkaschierte Laminate. Die Schichtdicken für photographische Materialien und Offsetdruckformen betragen ca. 0,5 bis ca. 10 μm ; für gedruckte Schaltungen 1 bis ca. 100 μm .

Die Photopolymerisation von (Meth)Acrylaten wird bekanntlich durch

Luftsauerstoff gehemmt, besonders in dünnen Schichten. Dieser Effekt lässt sich mit bekannten üblichen Methoden wie z.B. Aufbringen einer Deckschicht aus Polyvinylalkohol oder eines Vorbelichten oder Vorkonditionieren unter Inertgas vermindern.

Nach dem Beschichten wird das Lösungsmittel durch Trocknen entfernt und es resultiert eine Schicht des lichtempfindlichen Polymers auf dem Träger. Nach der in üblicher Weise erfolgten bildmässigen Belichtung des Materials durch eine Photomaske werden die unbelichteten Stellen des Polymers durch Herauslösen in einem Entwickler entfernt und das Polymerrelief, bestehend aus vernetztem erfindungsgemässem Polymer freigelegt. Die Art des Entwicklers kann wässriger oder organischer Natur sein, je nach Art und Zusammensetzung der photopolymerisierbaren Schicht. Für carboxylgruppenhaltige Verbindungen und Binder sind z.B. wässrige Karbonatlösungen geeignet. Geeignete organische Entwickler sind z.B. chlorierte Kohlenwasserstoffe wie 1,1,1-Trichloräthan, Ketone wie Cyclohexanon, Ester wie Butylacetat und Acetoxymethoxyäthan, Alkohole wie Aethylcellosolve, Methylcellosolve und Butanol.

Die Lichtempfindlichkeit der erfindungsgemässen Materialien reicht vom UV-Gebiet (200 nm) bis ca. 600 nm und umspannt somit einen sehr breiten Bereich. Als Lichtquellen kommen daher eine grosse Anzahl der verschiedensten Typen zur Anwendung. Es sind sowohl Punktlichtquellen als auch flächenförmige Strahler (Lampenteppiche) geeignet. Beispiele sind: Kohlelichtbogenlampen, Xenon-Lichtbogenlampen, Quecksilberdampflampen, gegebenenfalls mit Metall-Halogeniden dotiert (Metall-Halogenlampen), Fluoreszenzlampen, Argonglühlampen, Elektronenblitzlampen und photographische Flutlichtlampen. Der Abstand zwischen Lampe und erfindungsgemässem Bildmaterial kann je nach Anwendungszweck und Lampentyp bzw. -stärke variieren, z.B. zwischen 2 cm bis 150 cm. Speziell geeignet sind Laserlichtquellen, z.B. Argonionenlaser oder Kryptonionenlaser mit starken Emissionslinien (Ar-Laser) bei 457, 476, 488, 514, 528 nm. Bei dieser Art der Belichtung ist keine Photomaske im Kontakt mit der

Photopolymerschicht mehr nötig; der gesteuerte Laser-Strahl schreibt direkt auf die Schicht. Hier ist die hohe Empfindlichkeit der erfundungsgemäßen Materialien sehr vorteilhaft, die hohe Schreibgeschwindigkeiten bei relativ niedrigen Intensitäten erlaubt. Nach dieser Methode können gedruckte Schaltungen in der Elektronikindustrie, lithographische Offsetdruckplatten oder Reliefdruckplatten sowie photographische Bildaufzeichnungsmaterialien hergestellt werden.

Die wichtigsten Anwendungen sind die Verwendung als Aetzresist, Galvanoresist und Lötstopplack bei der Herstellung von gedruckten Schaltungen und Druckplatten, die Herstellung von Photopolymerdruckplatten für den Offsetdruck, Buchdruck (Hochdruck), sowie beim Flexodruck und Siebdruck als Abdecklack und zur Herstellung von photographischen Bildaufzeichnungsmaterialien, z.B. gemäß DE-A-26 51 864 oder DE-A-22 02 360.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher.

A) Herstellung von Ausgangsprodukten

Synthese von Dimethylaminomethyl-p-brom-tetrafluorbenzol

10 g (32,5 mMol) 1,4-Dibromtetrafluorbenzol werden in je 100 ml Aether und Tetrahydrofuran unter Argon als Schutzgas gelöst, auf -78° gekühlt und mit 21 ml Lithiumbutyl-Hexanlösung (1,6 molar) versetzt. Nach 15 Minuten werden 6,08 g (65 mMol) N,N-Dimethyl-methylenimmoniumchlorid zugegeben und die Mischung auf Raumtemperatur aufgewärmt. Nach 1 1/2 Stunden wird auf Wasser gegossen, mit Aether extrahiert und mit $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man einen weissen Festkörper, der am Hochvakuum bei 100° destilliert wird. Man erhält 7,8 g (84%) farbloses, bei Raumtemperatur festes Produkt.

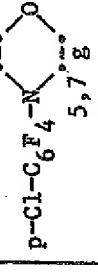
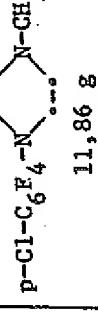
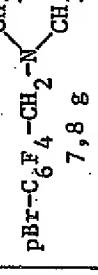
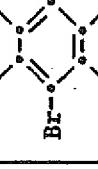
B) HerstellungsbeispieleBeispiele 1-28:

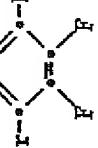
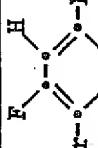
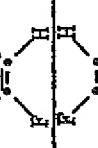
25 g Brompentafluorbenzol werden in 750 ml absolutem Aether gelöst und unter Argon-Schutzgas auf -78° gekühlt. Nach dem Versetzen mit 62,5 ml Lithiumbutyl-Hexan-Lösung (1,6 molar) wird während 15 Minuten bei -78° weitergerührt, 12,5 g Cp_2TiCl_2 als Pulver zugegeben und die Kühlung entfernt. Die Mischung wärmt sich innerst 2 Stunden auf Raumtemperatur auf. Die orange Suspension wird eingedampft, in Methylenechlorid aufgeschlämmt und filtriert. Durch Zugabe von Hexan zur orangen Lösung wird das orange Produkt ausgefällt. Es resultieren nach dem Trocknen im Hochvakuum bei Raumtemperatur 23,6 g (92%) $Cp_2Ti(C_6F_5)_2$ in Form oranger Kristalle, die bei 230° unter Zersetzung schmelzen.

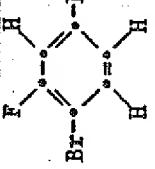
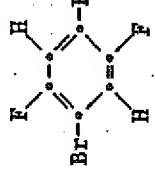
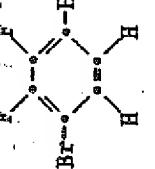
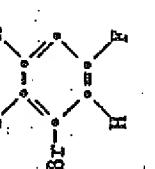
Analog werden die in folgender Tabelle angegebenen Verbindungen 2 bis 28 hergestellt. Cp bedeutet η -Cyclopentadienyl.

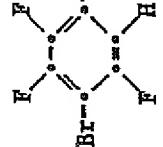
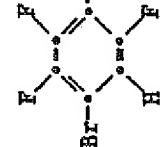
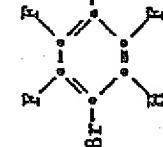
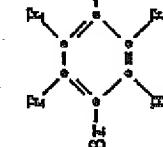
Tabelle

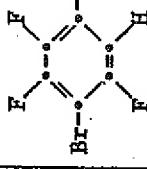
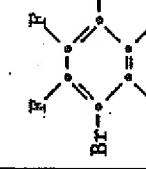
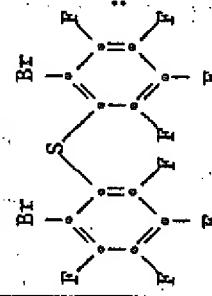
Ausgangsmaterial/Reaktionsbedingungen					
Bsp.	Ti-Verbindung	Lithiumbutyl in Hexan (1,6 ml)	C ₆ X ₅ -Y	Lösungen Temperatur	
1	Cp ₂ TiCl ₂ : 12,5 g	62,5 ml	C ₆ F ₅ Br : 25 g	750 ml abs. Aether/-78°	
2	Cp ₂ TiCl ₂ : 1,245 g	6,25 ml	1,4-Br ₂ C ₆ F ₄ : 3,08 g	120 ml abs. Aether/-78°	
3	Cp ₂ TiCl ₂ : 2,5 g	13 ml	1,3-Br ₂ C ₆ F ₄ : 6,47 g	100 ml abs. Aether/-78°	
4	Cp ₂ TiCl ₂ : 2,5 g	13 ml	1-Br-2,3,4,6-F ₄ C ₆ H 4,8 g	160 ml abs. Aether/-78°	
5	Cp ₂ TiCl ₂ : 2,5 g	13 ml	1,3,5-Cl ₃ C ₆ F ₃ : 4,92 g	160 ml abs. Aether/-78°	
6	Cp ₂ TiCl ₂ : 2,5 g	13 ml		80 ml THF 80 ml Aether	-78°
7	Cp ₂ TiCl ₂ : 2,5 g	13 ml		80 ml THF 100 ml Aether	-78°

Ausgangsmaterial/Reaktionsbedingungen				
Bsp.	Ti-Verbindung	Lithiumbutyl 1 in Hexan (1,6 ml)	C_6X_5Y	Lösungen Temperatur
8	$(CH_3-Cp)_2TiCl_2 \cdot 27,8g$	125 ml C_6F_5Br : 50 g		1,2 1 abs. Aether/-78°
9	$(CH_3-Cp)_2TiCl_2 \cdot 2,78g$	13 ml 	$p-Cl-C_6F_4-N$ 5,7 g	80 ml THF 100 ml Aether -78°
10	$(CH_3-Cp)_2TiCl_2 \cdot 5,56g$	27 ml 	$p-Cl-C_6F_4-N$ 11,86 g	80 ml THF 100 ml Aether -78°
11	$Cp_2TiCl_2 \cdot 3,375g$	17 ml 	$pBr-C_6F_4-CH_2-N$ 7,8 g	200 ml Aether/-78°
12	$Cp_2TiCl_2 \cdot 5g$	27 ml 		150 ml Aether abs./-78°

Ausgangsmaterial/Reaktionsbedingungen				
Bsp.	Ti-Verbindung	Lithiumbutyl in Hexan (1,6 m)	$C_6X_5^+Y^-$	Lösungen Temperatur
13	$Cp_2TiCl_2 : 5 \text{ g}$	27 ml		150 ml Aether abs./-78°
14	$(CH_3-Cp)_2TiCl_2 : 5,56 \text{ g}$	27 ml		150 ml Aether abs./-78°
15	$(CH_3-Cp)_2TiCl_2 : 5,56 \text{ g}$	27 ml		150 ml Aether abs./-78°
16	$Cp_2TiCl_2 : 5 \text{ g}$	27 ml		150 ml Aether abs./-78°
17	$(CH_3-Cp)_2TiCl_2 : 5,56 \text{ g}$	27 ml		150 ml Aether abs./-78°

Ausgangsmaterial/Reaktionsbedingungen			
Bsp. Ti-Verbindung	Lithiumbutyl in Hexan (1,6 m)	$C_6X_5\text{-Y}$	Lösungen Temperatur
18 $Cp_2TiCl_2 : 5 \text{ g}$	27 ml		150 ml Aether abs. /-78°
19 $Cp_2TiCl_2 : 5 \text{ g}$	27 ml		150 ml Aether abs. /-78°
20 $Cp_2TiCl_2 : 5 \text{ g}$	27 ml		150 ml Aether abs. /-78°
21 $Cp_2TiCl_2 : 5 \text{ g}$	27 ml		150 ml Aether abs. /-78°

Ausgangsmaterial/Reaktionsbedingungen			
Bsp.	Ti-Verbindung	Lithiumbutyl in Hexan (1,6 m)	C ₆ X ₅ -Y Lösungen Temperatur
22	(CH ₃ Cp) ₂ TiCl ₂ : 5,56 g	27 ml	 Br : 9,6 g 150 ml Aether abs. /-78°
23	Cp ₂ TiCl ₂ : 5 g	27 ml	 Br : 9,6 g 150 ml Aether abs. /-78°
24	(CH ₃ Cp) ₂ TiCl ₂ : 5,56 g	27 ml	 Br : 9,6 g 150 ml Aether abs. /-78°
25	Cp ₂ TiCl ₂ : 5 g	27 ml	 Br : 9,6 g 150 ml Aether abs. /-78°

Ausgangsmaterial/Reaktionsbedingungen			
Bsp. Ti-Verbindung	Lithiumbutyl in Hexan (1,6 ml)	$C_6X_5^+Y^-$	Lösungen Temperatur
26 $(CH_3-Cp)_2TiCl_2$: 5,56 g	27 ml		150 ml Äther abs. /-78°
27 $(Cp)_2TiCl_2$: 6,12 g	27 ml		150 ml Äther abs. /-78°
28 Cp_2TiCl_2 : 5 g	27 ml		10,25 g 150 ml Äther abs. /-78°

Tabelle

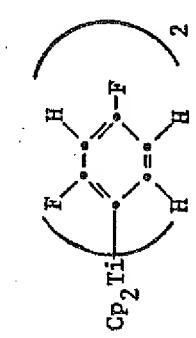
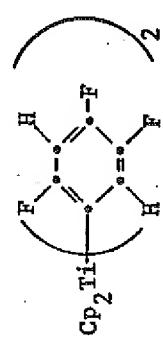
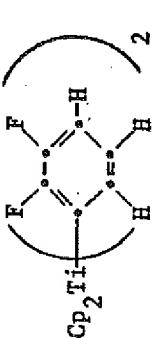
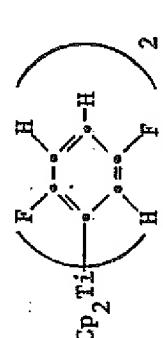
Produkte und Eigenschaften					
Bsp.	Formel	Ausbeute %	Farbe	Zersp.	Eigenschaften
1	$Cp_2Ti(C_6F_5)_2$	92	orange	230°	luftstabil, lichtempfindlich H_2O -stabil
2	$Cp_2Ti(p-Br-C_6F_4)_2$	73	orange	215°	luftstabil, lichtempfindlich
3	$Cp_2Ti(m-Br-C_6F_4)_2$	85	orange	253°	luftstabil, lichtempfindlich
4	$(p-Ti(m-H-C_6F_4)_2$	90	orange	201°	luftstabil, lichtempfindlich
5	$Cp_2Ti(3,5-Cl_2C_6F_3)_2$	76	orange	249°	luftstabil, lichtempfindlich
6	$Cp_2Ti(p-C_6F_4-N(CH_3)_2)_2$	74	rot	228°	luftstabil, lichtempfindlich
7	$Cp_2Ti(p-C_6F_4-N(CH_3)_2)_2$	80	rot	218°	luftstabil, lichtempfindlich

Produkte und Eigenschaften					
Bsp.	Formel	Ausbeute %	Farbe	Zersp.	Eigenschaften
8	$(\text{CH}_3-\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	90	orange	192°	luftstabil, lichtempfindlich
9	$(\text{CH}_3-\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{p-C}_6\text{F}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$	85	rot	212°	luftstabil, lichtempfindlich
10	$(\text{CH}_3\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{p-C}_6\text{F}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$	88	rot	190°	luftstabil, lichtempfindlich
11	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{p-C}_6\text{F}_4-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$	93	orange	203°	luftstabil, lichtempfindlich
12	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$	77	orange	208	luftstabil, lichtempfindlich

Produkte und Eigenschaften					
Bsp.	Formel	Ausbeute %	Farbe	Zersp.	Eigenschaften
13	$\text{Cp}_2\text{Ti}\left(\text{C}_5\text{H}_5\text{F}_2\right)_2$	94	orange	218	luftstabil, lichtempfindlich
14	$(\text{CH}_3\text{-Cp})_2\text{Ti}\left(\text{C}_5\text{H}_5\text{F}_2\right)_2$	78	orange	165	luftstabil, lichtempfindlich
15	$(\text{CH}_3\text{-Cp})_2\text{Ti}\left(\text{C}_5\text{H}_5\text{F}_2\right)_2$	43	orange	192	luftstabil, lichtempfindlich
16	$\text{Cp}_2\text{Ti}\left(\text{C}_5\text{H}_5\text{F}_2\right)_2$	81	orange	205	luftstabil, lichtempfindlich
17	$(\text{CH}_3\text{-Cp})_2\text{Ti}\left(\text{C}_5\text{H}_5\text{F}_2\right)_2$	78	orange	190	luftstabil, lichtempfindlich

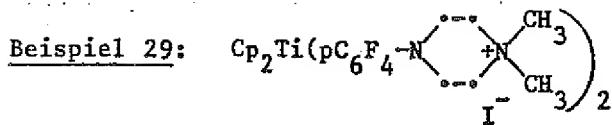
012223

- 29 -

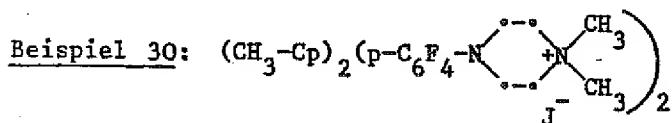
Produkte und Eigenschaften					
Esp.	Formel	Ausbeute %	Farbe	Zersp.	Eigenschaften
18		75	gelb-orange	167°	luftstabil, lichtempfindlich
19		72	gelb-orange	160°	luftstabil, lichtempfindlich
20		70	gelb-orange	160°	luftstabil, lichtempfindlich
21		85	gelb-orange	170°	luftstabil, lichtempfindlich

Produkte und Eigenschaften					
Bsp.	Formel	Ausbeute %	Farbe	Zersp.	Eigenschaften
22	$(\text{CH}_3\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{Cp})_2$	85	orange	167°	luftstabil, lichtempfindlich
23	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cp})_2$	90	orange	195°	luftstabil, lichtempfindlich
24	$(\text{CH}_3\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{Cp})_2$	80	orange	150°	luftstabil, lichtempfindlich
25	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cp})_2$	90	orange	217°	luftstabil, lichtempfindlich

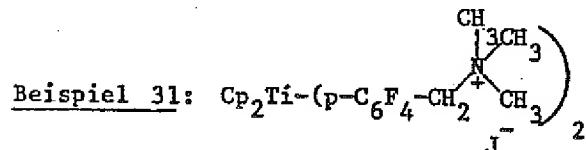
Produkte und Eigenschaften						
Bsp.	Formel	Ausbeute %	Farbe	Zersp.	Eigenschaften	
26	$(\text{CH}_3\text{-Cp})_2\text{Ti}\left(\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{F} \end{array}\right)_2$	82	orange	150°	luftstabil, lichtempfindlich	
27	$\left(\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CHCP} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}\right)_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	80	orange	229°	luftstabil, lichtempfindlich	
28		20	orange	229°	luftstabil, lichtempfindlich	



1,35 g $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{pC}_6\text{F}_4\text{N}-\text{CH}_3)_2$ werden in 30 ml CH_3CN gelöst, mit 0,5 ml Methyljodid versetzt und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die orange Lösung wird eingedampft und das Rohprodukt aus Methanol umkristallisiert. Es resultieren 1,72 g (90%) orange Kristalle, die bei 208° unter Zersetzung schmelzen.



12 g $(\text{CH}_3\text{-Cp})_2(\text{C}_6\text{F}_4\text{N}-\text{CH}_3)_2$ werden in 70 ml CH_2Cl_2 gelöst, mit 200 ml CH_3CN verdünnt und mit 5 ml Methyljodid versetzt. Nach 1 Stunde wird die orange Lösung eingedampft und das Rohprodukt aus Methanol/Aether umkristallisiert. Es resultieren 15 g (90%) orange Kristalle, die bei 211° unter Zersetzung schmelzen.



4,8 g $\text{Cp}_2\text{Ti}(-\text{p-C}_6\text{F}_4\text{-CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2)_2$ werden in 45 ml Methylenchlorid gelöst, mit 150 ml Acetonitril verdünnt und mit 2,03 ml Methyljodid versetzt. Nach 1 Stunde wird die orange Suspension filtriert. Es resultieren 5,2 g (73%) orange Kristalle, die bei 262° unter Zersetzung schmelzen. Aus der Mutterlauge können weitere 1,5 g (21%) Produkt isoliert werden.

C) Anwendungsbeispiele

Beispiele 32-49: Alle Operationen werden unter Rotlicht ausgeführt. Eine Beschichtungslösung der folgenden Zusammensetzung wird hergestellt:

(MEK/MCS = Lösungsmittelgemisch Methyläthylketon/Methylcellosolve
1:1 v/v)

Celluloseacetatbutyrat (10%ige Lösung in MEK/MCS)	10,00 g
Pentaerythritriacrylat (10%ige Lösung in MEK/MCS)	10,00 g
Initiator	0,100 g
Rote Pigmentpräparation (Mikrolithrot 241-GP60)	0,100 g
Di-tert.butyl-p-kresol (DBPK)	0,002 g

Nach dem Mischen der Komponenten wird bis zur Lösung gerührt. Die Lösung beschichtet man mittels eines Drahtrakels mit 40 µm Nassfilmdicke auf eine vorbehandelte Aluminiumträgerfolie (Offsetplatten-Substrat) und trocknet 3 Minuten bei 80°C. Auf die trockene lichtempfindliche Schicht wird eine Polyvinylalkohol-Schutzschicht aus einer Lösung folgender Zusammensetzung aufgebracht:

Polyvinylalkohol (Mowiol 4-88)	10,00 g
Triton X-100	0,100 g
Deionisiertes Wasser	90,00 g

Man beschichtet mit 40 µm Nassfilmdicke und trocknet 5 Minuten bei 80°.

Das lichtempfindliche Material belichtet man in Kontakt mit einem Testnegativ, das einen Graukeil mit Dichteinkrementen von OD=0,15 (Stouffer-Keil) aufweist. Als Belichtungsgerät dient ein Kopierapparat (Océ Helioprint 36) mit einer 1000 W Metall-Halogenlampe im Abstand von 53 cm, wobei die Belichtungszeit mit einer Photozelle gesteuert wird (1 Impuls = ca. 1 Sekunde).

Nach der Belichtung entfernt man die Polyvinylalkohol-Schutzschicht durch Abspülen mit Wasser während 1 Minute. Durch Eintauchen in bewegte MEK/MCS 1:1-Lösung bei Raumtemperatur während 1 1/2 Minuten wird das gefärbte Reliefbild entwickelt, kurz mit frischer MEK/MCS-1:1-Lösung gespült und mit Luft getrocknet. Die Bestimmung der Empfindlichkeit geschieht durch Zählen der abgebildeten Keilstufen. Die Resultate sind in nachfolgender Tabelle dargestellt.

Tabelle

Beispiel Nr.	Initiator Nr.	Zahl der abgebildeten Keilstufen bei Belichtungszeit (Zahl der Impulse)			
		1 I	5 I	10 I	15 I
32	1	7	12	14	15
33	8	6	11	13	14
34	2	7	12	14	15
35	5	6	11	12	13
36	4	7	12	-	16
37	6	6	11	-	15
38	7	1-2	5	-	10

Beispiele 39 und 40: Sie zeigen den Einfluss der Initiatorkonzentration auf die Empfindlichkeit. Man verwendet die Beschichtungslösung von Beispiel 32 mit verschiedenen Mengen Initiator Nr. I und verfährt im Übrigen gleich wie bei Beispiel 32.

Beispiel 28: Verbindung Nr. 1 0,020 g

Beispiel 32: Verbindung Nr. 1 0,100 g

Beispiel 29: Verbindung Nr. 1 0,200 g

Die Resultate sind in nachfolgender Tabelle angegeben.

Tabelle

Beispiel Nr.	Initiator	Belichtungszeit (Zahl der Impulse)			
		1I	5I	10I	15I
39	1% (**)	3 (*)	8	11	12
32	5%	7	12	14	15
40	10%	9	14	15	17

(*) Zahl der abgebildeten Keilstufen

(**) Prozentuale Menge bezogen auf Bindepolymer + oligomeres Acrylat.

Beispiel 41: Belichtung mit sichtbarem Licht.

Man verwendet das lichtempfindliche Material des Beispiels 21. Als Belichtungsgerät dient eine Xenon-Lampe mit "cut off" Filter CG 475 (Jena-Schott) im Abstand von 108 cm. Dieses Filter absorbiert alle unter 485 nm liegende Lichtstrahlung. Entwicklung und Auswertung erfolgt gemäss Beispiel 32. Die Resultate sind in nachfolgender Tabelle aufgeführt.

Tabelle

Beispiel Nr.	Initiator Nr.	Belichtungszeit in Minuten				
		1	2	3	4	5 min
41	1 (5%)	1 (*)	3	4	5	6

(*) Zahl der abgebildeten Keilstufen

Beispiel 42: Belichtung mit sichtbarem Laserlicht (514 nm)

Man verwendet das lichtempfindliche Material gemäss Beispiel 21. Als Lichtquelle dient der Strahl eines Argonionenlasers mit einem Durchmesser von ca. 1 mm und der Linienfrequenz von 514 nm. Die Leistung lässt sich mit einem Absorptionsfilter variabel einstellen.

Das lichtempfindliche Material wird auf einer rotierenden Kreisscheibe befestigt und mit bekannter Kreisgeschwindigkeit am fixen Laserstrahl vorbeigeführt. Derart mit einem Kreislinienmuster belichtete Muster werden gemäss Beispiel 32 entwickelt. Bei einer Laserleistung von 0,5 m Watt und einer Schreibgeschwindigkeit von 0,35 m/sec ist der Kreis sichtbar abgebildet.

Beispiel 43: Thermische Stabilität

Verwendet wird das lichtempfindliche Material gemäss Beispiel 32. Es wird in einem Ofen während 16 Stunden bei 80°C in Luft erhitzt und dann wie in Beispiel 32 belichtet und entwickelt. Das Material ist auch nach dieser thermischen Behandlung noch gut entwickelbar.

Beispiel 44:

Die folgende Beschichtungslösung wird hergestellt:

Copolymer aus Methylmethacrylat/Ethylacrylat/

Methacrylsäure 60:25:15 Gew.-%	10,00 g
[10%ige Lösung in MEK/MCS]	
Pentaerythrittriacrylat	
[10%ige Lösung in MEK/MCS]	
Initiator Nr. 1	0,100 g
Rote Pigmentpräparation (Mikrolithrot 241-GB60)	0,100 g
Di-tert.butyl-p-kresol	0,002 g

Die Lösung beschichtet man gemäss Beispiel 32 auf Aluminium und versetzt mit einer Polyvinylalkohol-Schutzschicht. Nach 15 Impulsen Belichtungszeit mit dem in Beispiel 32 genannten Kopierapparat wird durch Eintauchen in bewegte 1% Na₂CO₃-Lösung bei Raumtemperatur während 60 Sekunden entwickelt, 15 Sekunden mit Wasser abgespült und getrocknet. Es sind 10 Keilstufen abgebildet.

Beispiel 45:

Folgende Beschichtungslösung wird hergestellt:

Copolymer aus Methylmethacrylat/Aethylacrylat/

Methacrylsäure 60:25:15 Gew.%	5,100 g
Triäthyleneglycoldimethylacrylat	0,900 g
Initiator Nr. 1	0,300 g
Farbstoff (Orasol B)	0,012 g
Di-tert.butyl-p-kresol	0,030 g
Methylcellosolve	14,00 g

Die Lösung wird mittels eines Drahtrakels mit 100 µm Nassfilmdicke auf ein Kupfer-kaschiertes Laminat, das zur Herstellung von Leiterplatten verwendet wird, geschichtet und 25 Minuten bei 80°C getrocknet. Die Photopolymerschichtdicke beträgt ca. 30 µm. Die Platte wird auf dem in Beispiel 32 beschriebenen Kopierapparat durch ein Testnegativ

während 30 Impulsen belichtet und durch Eintauchen in bewegte 1%-Na₂CO₃-Lösung entwickelt.

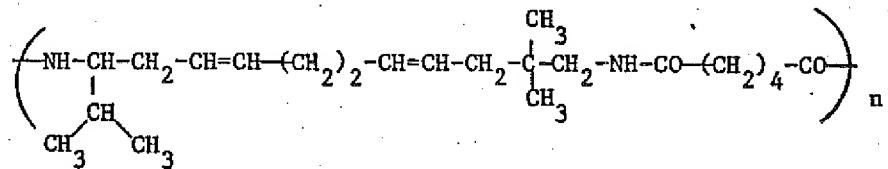
Auf diese Platte können nun in bekannter Weise die Leiterzüge durch galvanische Kupferabscheidung verstärkt werden.

Beispiel 46: 1,0 g von Polybutadien ($\bar{M}_w = 0,67 \cdot 10^6$, $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 8,7$, 97% cis-1,4-, 2% trans-1,4-, 1% 1,2-vinyl-Strukturen) und 50 mg (C₅H₅)₂Ti(C₆F₅)₂ werden in 9,45 g Toluol gelöst und im roten Licht mit einer 50 µm-Rakel auf eine Kupfer-Leiterplatte geschichtet. Die Beschichtung wird 3 Minuten bei 80°C getrocknet und durch einen Stufenkeil der Fa. Stouffer ("21 Step Sensitivity Guide") mit einem 5000 W Hochdruckbrenner aus einer Distanz von 70 cm belichtet. Die unbelichteten Teile werden während 2 Minuten in Toluol ausgewaschen. Das Ergebnis ist in nachfolgender Tabelle dargestellt.

Tabelle

Belichtungszeit (Minuten)	Zahl der abgebildeten Keilstufen
2	1
3	3
4	5

Beispiel 47: 1,0 g eines ungesättigten Polyamids mit der wiederkehrenden Einheit



($\eta_{red} = 0,88 \text{ dl/g}$ in einer 0,5%igen m-Kresol-Lösung bei 25°C)

und 50 mg (C₅H₅)₂Ti(C₆F₅)₂ werden in 9,45 g Chloroform gelöst und weiter verarbeitet wie im Beispiel 35.

Die Beschichtung wird während 10 Minuten belichtet und die unbelichte-

ten Anteile in Chloroform ausgewaschen. Es erscheinen die Konturen der Kopie der photographischen Maske.

Beispiel 48: 5,0 g Setarol 3606 MV" (eine 41%ige Styrol-Lösung eines Polyesters aus 100 Gew. Teilen Propylenglykol, 72 Gew.-Teilen Maleinsäureanhydrid und 54 Gew.-Teilen Phthalsäureanhydrid, Lösungs-Viskosität bei 20°C 1000 mPa s, Produkt der Firma Synthese B.V. und 100 mg $(C_5H_5)_2Ti(C_6F_5)_2$ werden zusammengemischt. Mit der Lösung wird eine Kupfer-Leiterplatte mit Hilfe einer 4 μm -Rakel beschichtet und durch einen photographischen Stufenkeil "21 Step Sensitivity Guide" der Firma Stauffer mit einer 2000 W Hochdrucklampe aus einer 70 cm-Distanz belichtet. Die unbelichteten Anteile werden mit Aceton ausgewaschen. Das Ergebnis ist in nachfolgender Tabelle dargestellt.

Tabelle

Belichtungszeit (sec.)	Zahl der abgebil- deten Keilstufen
2	2
3	3
5	5

Beispiel 49 0,5 g eines Polyesters aus Maleinsäureanhydrid und Cyclohexandimethanol ($T_g = 40^\circ\text{C}$, $\eta_{red} = 0,92 \text{ dl/g}$ in einer 0,5%igen m-Kresol-Lösung) und 25 mg $Cp_2Ti(C_6F_5)_2$ werden in 9,5 g Chloroform gelöst und im roten Licht mit einer 50 μm -Rakel auf eine Kupfer-Leiterplatte aufgeschichtet. Die Beschichtung wird 3 Minuten bei 80°C getrocknet und durch einen Stufenkeil der Fa. Stauffer ("21 Step Sensitivity Guide") mit einem 5000 W Hochdruckbrenner MO 23- oder MO 33-Sylvania^R, aus einer Distanz von 70 cm belichtet. Die unbelichteten Teile werden während 30 Sekunden in Dimethylformamid ausgewaschen. Das Ergebnis ist in nachfolgender Tabelle dargestellt.

Tabelle

Belichtungszeit (sec)		Zahl der abgebildeten Keilstufen
MO 23	MO 35	
	60	3
	120	5
60		14

Beispiele 50-64 Es wird folgende Beschichtungslösung hergestellt:

50 Gew.-Teile Copolymer gemäss Beispiel 44

(10 %ige Lösung in MEK/MCS)

50 Gew.-Teile Pentaerythrittriacrylat

(10 %ige Lösung in MEK/MCS)

5 Gew.-Teile Titanocen-Initiator

0,1 Gew.-Teile Di-tert.-butyl-p-kresol

Die Lösung wird gemäss Beispiel 32 auf Aluminium beschichtet, getrocknet (Auftragegewicht ca. $2,5 - 3 \text{ g/m}^2$) und mit einer Polyvinyl-alkohol-Schutzschicht (ca. 3 g/m^2) versehen. Danach wird gemäss Beispiel 32 mit 10 Impulsen durch einen Stouffer-Keil belichtet und anschliessend während 60 Sekunden bei 20°C mit einer 1 %-igen wässrigen Na_2CO_3 -Lösung entwickelt. Zur Sichtbarmachung des Bildes wird darauf mit einer 1 %-igen wässrigen Lösung des Farbstoffes Rhodamine B[®] bei einem pH = 7 während 30 Sekunden bei 20°C eingefärbt.

In der nachfolgenden Tabelle sind die verwendeten Initiatoren und Zahl der abgebildeten Stufen angegeben.

Beispiel No.	Initiator	Zahl der abgebil- deten Stufen
50	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	14
51	$(\text{CH}_3\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	11
52	$(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{p-BrC}_6\text{F}_4)_2$	10
53	$(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{m-HC}_6\text{F}_4)_2$	14
54	$(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{p-O}\text{---}\text{C}_6\text{F}_4)_2$	11
55	$(\text{CH}_3\text{Cp})_2\text{Ti}-(\text{p-O}\text{---}\text{C}_6\text{F}_4)_2$	11
56	$(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{3,5H}_2\text{C}_6\text{F}_3)_2$	13
57	$(\text{CH}_3\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{3,5-H}_2\text{C}_6\text{F}_3)_2$	12
58	$(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{2,6-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$	15
59	$(\text{CH}_3\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{2,6-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$	13
60	$(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{o-HC}_6\text{F}_4)_2$	11
61	$(\text{CH}_3\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{o-HC}_6\text{F}_4)_2$	12
62	$(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{2,3,6-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$	14
63	$(\text{CH}_3\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{2,3,6-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$	11
64	$(\text{CH}_3\text{CHCp})_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	11

Beispiel 65: Empfindlichkeitsbestimmung bei 488 nm und 515 nm Lagerlicht.

Unter Rotlicht wird folgende Beschichtungslösung hergestellt:

- Copolymer aus Methylmethacrylat/Aethylmethacrylat/ Methacrylsäure 65:25:15 Gew.-% (40 %ige Lösung in MEK) 2,50 g
- Pentaerythrittriacrylat (40 %ige Lösung in MEK) 2,50 g
- Initiator Nr. 1 (1 g Initiator in 100 ml Aethylglykolacetat) 10,00 ml
- Farbstoff Oralsolrosa 5 BLG[®] (1 g Farbstoff in 100 ml Aethylglykol) 2,00 ml
- Di-tert.-butyl-p-kresol (1 g in 100 ml Aethylglykolacetat) 0,20 ml
- Aethylglykolacetat 2,00 ml

Diese Lösung wird auf Aluminiumplatten aufgeschleudert und die beschichteten Platten 5 Minuten bei 80° getrocknet. Auftragsmenge = 1,15 g/m². Dann wird eine Polyvinylalkoholschutzschicht aufgebracht. Auftragsmenge ca. 3,0 g/m².

Danach wird mit einem aufgeweiteten Argon-Laserstrahl ($I = 1 \text{ mW/cm}^2$, Coherent 90-5) durch eine Lochblende ($\phi = 1 \text{ cm}$) belichtet. Die Belichtungszeiten betragen 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1 und 2 sec. Nach jeder Belichtung wird das Material etwas vorgeschoben, so dass eine Serie von belichteten Kreisflächen entsteht. Das belichtete Material wird wie folgt entwickelt:

Abspülen mit Leitungswasser	1 Min.
Entwickeln in 1 %-Na ₂ CO ₃ -Lösung bei 20°C	1 Min.
Spülen mit Leitungswasser	15 Sec.

Die letzte noch sichtbare Kreisfläche gibt die minimal benötigte Belichtungsenergie $E_{\text{min.}}$ an.

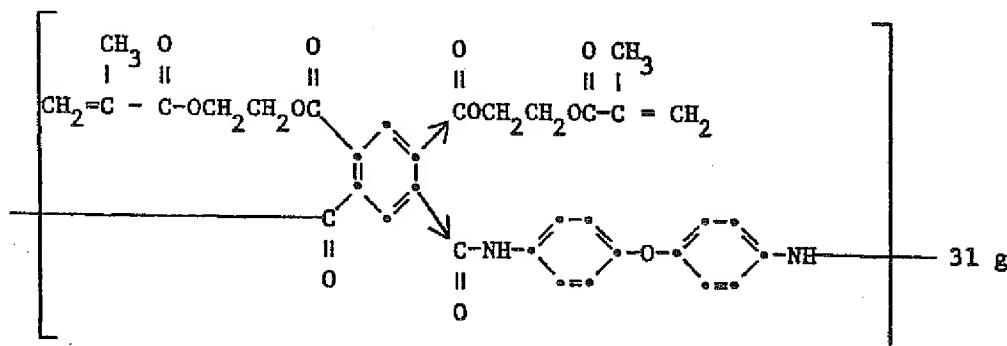
Resultat:

A) Laserlicht 488 nm: $E_{\text{min.}}^{488} = 0,4 - 0,6 \text{ mJ/cm}^2$

B) Laserlicht 514,5 nm: $E_{\text{min.}}^{514} = 0,8 - 1,0 \text{ mJ/cm}^2$.

Beispiel 66: Es werden die folgenden Komponenten verwendet:

Polyamidsäure ($\bar{M}_w = 14'000$) wiederkehrenden Strukturelementen der Formel



N-Methylpyrrolidon (NMP)	69 g
$[(Cp)_2Ti(C_6F_5)_2]$	1,55 g
Tetraäthylenglykoldimethacrylat	3,1 g
Orasolblau	0,4 g

Die Komponenten werden vereinigt und gelöst und mittels einer Rakel-Beschichtungsmaschine auf Aluminiumsubstrate aufgebracht (Schichtstärke der ungetrockneten Schicht ca. 12 μm). Nach 10 Minuten Trocknung im Umluftofen bei 70°C erfolgt die Belichtung mittels einer Quecksilberhochdrucklampe. Die Entwicklung erfolgt für 22 sec. in einem Tauchbad von Toluol und 4-Butyrolacton im Verhältnis 1:1 bei einer Temperatur von 23°C. Bei einer Lampenleistung von 37,5 mW/cm^2

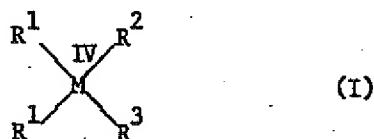
012223

- 43 -

und einer Substrattemperatur nahe 23°C wird eine Belichtungszeit von nur 1 sec. benötigt, um mittels eines Stouffer-Graukeils 2 - 3 Stufen zu erzeugen.

Patentansprüche für die Vertragsstaaten: BE, DE, FR, IT, NL, CH, LI, GB, SE

1. Titanocene der Formel I



worin

M für ein vierwertiges Titanatom steht,
beide R¹ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes
Cyclopentadienyl[⊖], Indenyl[⊖] oder beide R¹ zusammen für einen un-
substituierten oder substituierten Rest der Formel II



steht, worin X (CH₂)_n mit n = 1, 2 oder 3, Alkylen mit 2 bis
12 C-Atomen, Cycloalkylen mit 5 bis 7 Ringkohlenstoffatomen,
SiR₂⁴ oder SnR₂⁴ ist, worin R⁴ C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl,
C₆-C₁₆-Aryl oder C₇-C₁₆-Aralkyl bedeutet,
R² einen 6-gliedrigen carbocyclischen oder 5- oder 6-gliedrigen
heterocyclischen aromatischen Ring bedeutet, der in mindestens
einer der beiden ortho-Stellungen zur Metallkohlenstoffbindung durch
Fluoratome substituiert ist und weitere Substituenten enthalten
kann, oder R² und R³ zusammen einen Rest der Formel III bedeuten,



in dem Q für einen carbocyclischen oder heterocyclischen, 5- oder
6-gliedrigen aromatischen Ring steht, wobei die beiden Bindungen
jeweils in Orthostellung zur Y-Gruppe stehen und die Metastellung
zur Y-Gruppe jeweils durch ein Fluoratom substituiert ist und
weitere Substituenten enthalten kann, und Y CH₂, Alkylen mit

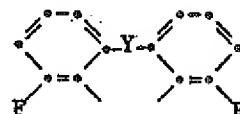
2 bis 12 C-Atomen, Cycloalkyliden mit 5 bis 7 Ringkohlenstoff-
atomen, eine direkte Bindung, NR^4 , O, S, SO , SO_2 , CO, SiR_2^4 oder
 SnR_2^4 bedeutet,

R^3 Alkinyl, substituiertes oder unsubstituiertes Phenylalkinyl,
 N_3 , CN, SiR_3^4 oder SnR_3^4 ist oder die Bedeutung von R^2 hat,
wobei für beide R^1 gleich unsubstituiertes Cyclopentadienyl \ominus
nur einer der Reste R^2 und R^3 Pentafluorphenyl ist.

2. Titanocene gemäss Anspruch 1, worin R^1 mit Alkyl, Alkenyl,
Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl, Aralkyl, Alkoxy, Nitril, Halogen
oder Amino oder Aminoalkyl oder quaternisiertem Amino- oder Amino-
alkyl substituiert ist.

3. Titanocene gemäss Anspruch 1, worin R^2 mit Alkyl, Cycloalkyl,
Aryl, Aralkyl, Hydroxyl, Alkoxy, Carboxyl, Alkoxycarbonyl, Amino-
carbonyl, Halogen, CN oder Amino oder Aminoalkyl oder quaternisier-
tem Amino- oder Aminoalkyl substituiert ist.

4. Titanocene gemäss Anspruch 1, worin R^2 unsubstituiertes oder
substituiertes 2,6-Difluorphenyl oder R^2 und R^3 zusammen ein
unsubstituierter oder substituierter Rest der Formel

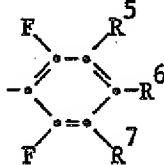


ist, worin Y die zuvor angegebene Bedeutung hat.

5. Titanocene gemäss Anspruch 1, worin R^2 und R^3 die gleiche
Bedeutung haben.

6. Titanocene gemäss Anspruch 5, worin R^2 und R^3 2,6-Difluor-
phenyl sind, das 1 bis 3 weitere Substituenten enthält.

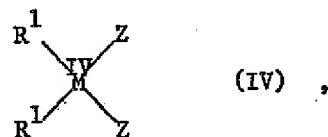
7. Titanocene gemäss Anspruch 1, worin R^1 Cyclopentadienyl $^-$ oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl $^-$ und R^2 und R^3 ein Rest der Formel



sind, worin R^5 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, F, Cl, Br, eine tertiäre Aminogruppe, eine quaternierte Aminoalkylgruppe oder quaternäre Ammoniumalkylgruppe stehen, wobei nur zwei der Reste R^5 , R^6 und R^7 Fluor bedeuten.

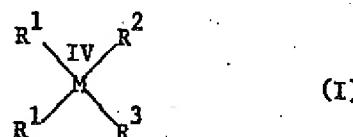
8. Titanocene gemäss Anspruch 7, worin R^6 für Fluor, R^5 für H, Fluor, Chlor oder Brom und R^7 für H, Cl oder Br, oder R^5 und R^7 für H, Fluor, Chlor oder Brom und R^6 für H, Chlor, Br, eine tertiär-Aminogruppe, eine tertiäre Aminoalkylgruppe oder eine quaternäre Ammonium- oder Ammoniumalkylgruppe stehen.

9. Verfahren zur Herstellung von Titanocenen der Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol einer Verbindung der Formel



worin R^1 und M^{IV} die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und Z für Halogen, besonders Chlor, steht, entweder mit ein Mol LiR^2 oder LiR^3 und danach mit ein Mol LiR^3 bzw. LiR^2 umsetzt, oder mit 2 Mol R^2 umsetzt, wobei R^2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und R^3 Alkinyl, unsubstituiertes oder substituiertes Phenylalkinyl, N_3 , CN , SiR_3^4 oder SnR_3^4 bedeutet, und danach die Verbindungen der Formel I in an sich bekannter Weise isoliert.

10. Durch Strahlung polymerisierbare Zusammensetzung, enthaltend neben üblichen Zusätzen (a) mindestens eine nichtflüchtige, monomere, oligomere oder polymere Verbindung mit mindestens einer polymerisierbaren Äthylenisch ungesättigten Doppelbindung und (b) mindestens ein Titanocen der Formel I als Photoinitiator



worin

M für ein vierwertiges Titanatom steht,
 beide R^1 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl $^-$, Indenyl $^-$ oder beide R^1 zusammen für einen unsubstituierten oder substituierten Rest der Formel II



steht, worin X $(CH_2)_n$ mit $n = 1, 2$ oder 3 , Alkyliden mit 2 bis 12 C-Atomen, Cycloalkyliden mit 5 bis 7 Ringkohlenstoffatomen, SiR_2^4 oder SnR_2^4 ist, worin R^4 C_1-C_{12} -Alkyl, C_5-C_{12} -Cycloalkyl, C_6-C_{16} -Aryl oder C_7-C_{16} -Aralkyl bedeutet,,
 R^2 einen 6-gliedrigen carbocyclischen oder 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen aromatischen Ring bedeutet, der in mindestens einer der beiden ortho-Stellungen zur Metallkohlenstoffbindung durch Fluoratome substituiert ist und weitere Substituenten enthalten kann, oder R^2 und R^3 zusammen einen Rest der Formel III bedeuten



in dem Q für einen carbocyclischen oder heterocyclischen 5- oder

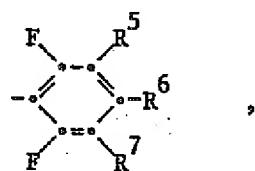
6-gliedrigen aromatischen Ring steht, wobei die beiden Bindungen jeweils in Orthostellung zur Y-Gruppe stehen und die Metastellung zur Y-Gruppe jeweils durch ein Fluoratom substituiert ist und weitere Substituenten enthalten kann, und Y CH_2 , Alkylen mit 2 bis 12 C-Atomen, Cycloalkylen mit 5 bis 7 Ringkohlenstoff-Atomen, eine direkte Bindung, NR^4 , O, S, SO , SO_2 , CO, SiR_2^4 oder SnR_2^4 bedeutet,

R_3 Alkinyl, substituiertes oder unsubstituiertes Phenylalkyl, N_3 , CN , SiR_3^4 oder SnR_3^4 ist oder die Bedeutung von R^2 hat.

11. Zusammensetzung gemäss Anspruch 10, worin die Verbindung (a) ausgewählt ist aus der Gruppe der Ester und Amide ungesättigter Carbonsäuren, der ungesättigten Polyester, Polyamide und Polyurethane, Polybutadien und Polybutadien-Copolymeren, Polyisopren und Polyisopren-Copolymeren.

12. Zusammensetzung gemäss Anspruch 10, worin die Verbindung (a) ein Acryl- oder Methacrylsäureester eines organischen Polyoles ist.

13. Zusammensetzung gemäss Anspruch 10, worin in Formel I R^1 unsubstituiertes oder durch $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl und R^2 und R^3 ein Rest der Formel sind



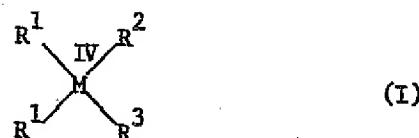
worin R^5 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, F, Cl, Br, eine tertiäre Aminogruppe, eine quaternäre Ammoniumgruppe, eine tertiäre Aminoalkylgruppe oder eine quaternäre Ammoniumgruppe bedeuten.

14. Zusammensetzung gemäss Anspruch 13, worin R⁵, R⁶ und R⁷ für F stehen.
15. Beschichtetes Substrat, enthaltend als photopolymersierbare Schicht eine Zusammensetzung gemäss Anspruch 10.
16. Verfahren zur photographischen Herstellung von Reliefabbildungen, dadurch gekennzeichnet, dass man ein beschichtetes Substrat gemäss Anspruch 15 bildmässig belichtet und die unbelichteten Anteile danach mit einem Lösungsmittel entfernt.
17. Verwendung von Titanocenen der Formel I gemäss Anspruch 10 als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von Äthylenisch ungesättigten Verbindungen

FO 7.3 DA/gs*/rz*

Patentansprüche für den Vertragsstaat: AT

1. Verfahren zur Herstellung von Titanocenen der Formel I



worin

M für ein vierwertiges Titanatom steht,
beide R¹ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes
Cyclopentadienyl[⊖], Indenyl[⊖] oder bei R¹ zusammen für einen unsub-
stituierten oder substituierten Rest der Formel II



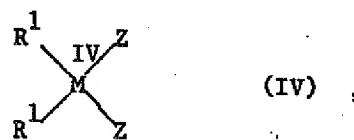
steht, worin X (CH₂)_n mit n = 1, 2 oder 3, Alkylen mit 2 bis 12 C-Atomen, Cycloalkylen mit 5 bis 7 Ringkohlenstoffatomen, SiR₂⁴ oder SnR₂⁴ ist, worin R⁴ C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl,
C₆-C₁₆-Aryl oder C₇-C₁₆-Aralkyl bedeutet,
R² einen 6-gliedrigen carbocyclischen oder 5- oder 6-gliedrigen
heterocyclischen aromatischen Ring bedeutet, der in mindestens
einer der beiden ortho-Stellungen zur Metallkohlenstoffbindung
durch Fluoratome substituiert ist und weitere Substituenten ent-
halten kann, oder R² und R³ zusammen einen Rest der Formel III
bedeuten,



in dem Q für einen carbocyclischen oder heterocyclischen, 5- oder
6-gliedrigen aromatischen Ring steht, wobei die beiden Bindungen
jeweils in Orthostellung zur Y-Gruppe stehen und die Metastellung

zur Y-Gruppe jeweils durch ein Fluoratom substituiert ist und weitere Substituenten enthalten kann, und Y CH₂, Alkyliden mit 2 bis 12 C-Atomen, Cycloalkyliden mit 5 bis 7 Ringkohlenstoffatomen, eine direkte Bindung, NR⁴, O, S, SO, SO₂, CO, SiR₂⁴ oder SnR₂⁴ bedeutet.

R³ Alkinyl, substituiertes oder unsubstituiertes Phenylalkinyl, N₃, CN, SiR₃⁴ oder SnR₃⁴ ist oder die Bedeutung von R² hat, wobei für beide R¹ gleich unsubstituiertes Cyclopentadienyl (—) nur einer der Reste R² und R³ Pentafluorphenyl ist, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol einer Verbindung der Formel IV

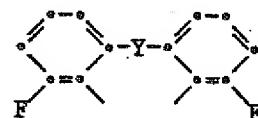


worin R¹ und M^{IV} die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und Z für Halogen, besonders Chlor, steht, entweder mit ein Mol LiR² oder LiR³ und danach mit ein Mol LiR³ bzw. LiR² umgesetzt, oder mit 2 Mol LiR² umgesetzt, wobei R² die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und R³ Alkinyl, unsubstituiertes oder substituiertes Phenylalkinyl, N₃, CN, SiR₃⁴ oder SnR₃⁴ bedeutet, und danach die Verbindungen der Formel I in an sich bekannter Weise isoliert.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin R¹ mit Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl Cycloalkenyl, Aryl, Aralkyl, Alkoxy, Nitril, Halogen oder Amino oder Aminoalkyl oder quaternisiertem Amino- oder Aminoalkyl substituiert ist.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin R² mit Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, Hydroxyl, Alkoxy, Carboxyl, Alkoxycarbonyl, Aminocarbonyl, Halogen, CN oder Amino oder Aminoalkyl oder quaternisiertem Amino- oder Aminoalkyl substituiert ist.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin R^2 unsubstituiertes oder substituiertes 2,6-Difluorphen-1-yl oder R^2 und R^3 zusammen ein unsubstituierter oder substituierter Rest der Formel

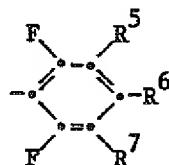


ist, worin Y die zuvor angegebene Bedeutung hat.

5. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin R^2 und R^3 die gleiche Bedeutung haben.

6. Verfahren gemäss Anspruch 5, worin R^2 und R^3 2,6-Difluorphen-1-yl sind, das 1 bis 3 weitere Substituenten enthält.

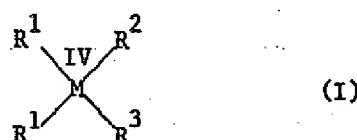
7. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin R^1 Cyclopentadienyl $^{\ominus}$ oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl $^{\ominus}$ und R^2 und R^3 ein Rest der Formel



sind, worin R^5 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, F, Cl, Br, eine tertiäre Aminogruppe, eine quaternierte Aminoalkylgruppe oder quaternäre Ammoniumalkylgruppe stehen, wobei nur zwei der Reste R^5 , R^6 und R^7 Fluor bedeuten.

8. Verfahren gemäss Anspruch 7, worin R^6 für Fluor, R^5 für H, Fluor, Chlor oder Brom und R^7 für H, Cl oder Br, oder R^5 und R^7 für H, Fluor, Chlor oder Brom und R^6 für H, Cl, Br, eine tertiär-Aminogruppe, eine tertiäre Aminoalkylgruppe oder eine quaternäre Ammonium- oder Ammoniumalkylgruppe stehen.

9. Durch Strahlung polymerisierbare Zusammensetzung, enthaltend neben üblichen Zusätzen (a) mindestens eine nichtflüchtige, monomere, oligomere oder polymere Verbindung mit mindestens einer polymerisierbaren äthylenisch ungesättigten Doppelbindung und (b) mindestens ein Titanocen der Formel I als Photoinitiator,



worin

M für ein vierwertiges Titanatom steht,
 beide R¹ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl[⊖], Indenyl[⊖] oder beide R¹ zusammen für einen unsubstituierten oder substituierten Rest der Formel II



steht, worin X (CH₂)_n mit n = 1,2 oder 3, Alkylen mit 2 bis 12 C-Atomen, Cycloalkylen mit 5 bis 7 Ringkohlenstoffatomen, SiR₂⁴ oder SnR₂⁴ ist, worin R⁴ C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₆-C₁₆-Aryl oder C₇-C₁₆-Aralkyl bedeutet,, R² einen 6-gliedrigen carbocyclischen oder 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen aromatischen Ring bedeutet, der in mindestens einer der beiden ortho-Stellungen zur Metallkohlenstoffbindung durch Fluoratome substituiert ist und weitere Substituenten enthalten kann, oder R² und R³ zusammen einen Rest der Formel III bedeuten



in dem Q für einen carbocyclischen oder heterocyclischen 5- oder

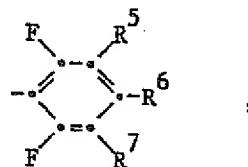
6-gliedrigen aromatischen Ring steht, wobei die beiden Bindungen jeweils in Orthostellung zur Y-Gruppe stehen und die Metastellung zur Y-Gruppe jeweils durch ein Fluoratom substituiert ist und weitere Substituenten enthalten kann, und Y CH_2 , Alkyliden mit 2 bis 12 C-Atomen, Cycloalkyliden mit 5 bis 7 Ringkohlenstoff-Atomen, eine direkte Bindung, NR^4 , O, S, SO_2 , CO, SiR_2^4 oder SnR_2^4 bedeutet,

R_3 Alkinyl, substituiertes oder unsubstituiertes Phenylalkyl, N_3 , CN, SiR_3^4 oder SnR_3^4 ist oder die Bedeutung von R^2 hat.

10. Zusammensetzung gemäss Anspruch 10, worin die Verbindung (a) ausgewählt ist aus der Gruppe der Ester und Amide ungesättigter Carbonsäuren, der ungesättigten Polyester, Polyamide und Polyurethane, Polybutadien und Polybutadien-Copolymeren, Polyisopren und Polyisopren-Copolymeren.

11. Zusammensetzung gemäss Anspruch 10, worin die Verbindung (a) ein Acryl- oder Methacrylsäureester eines organischen Polyoles ist.

12. Zusammensetzung gemäss Anspruch 10, worin in Formel I R^1 unsubstituiertes oder durch $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl $^{\ominus}$ und R^2 und R^3 ein Rest der Formel sind



worin R^5 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, F, Cl, Br, eine tertiäre Aminogruppe, eine quaternäre Ammoniumgruppe, eine tertiäre Aminoalkylgruppe oder eine quaternäre Ammoniumgruppe bedeuten.

13. Zusammensetzung gemäss Anspruch 13, worin R⁵, R⁶ und R⁷ für F stehen.

14. Beschichtetes Substrat, enthaltend als photopolymersierbare Schicht eine Zusammensetzung gemäss Anspruch 10.

15. Verfahren zur photographischen Herstellung von Reliefabbildungen, dadurch gekennzeichnet, dass man ein beschichtetes Substrat gemäss Anspruch 15 bildmässig belichtet und die unbelichteten Anteile danach mit einem Lösungsmittel entfernt.

16. Verwendung von Titanocenen der Formel I gemäss Anspruch 10 als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von äthylenisch ungesättigten Verbindungen

FO 7.3 DA/gs*/rz*